

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑰ Anmeldenummer: 83102735.4

⑬ Int. Cl. 2: **C 07 F 9/38**
C 08 F 30/02

⑱ Anmeldetag: 19.03.83

③① Priorität: 24.03.82 DE 3210775

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.83 Patentblatt 83/39

④④ Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 28.03.84

④⑤ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑦① Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑦② Erfinder: Finke, Manfred, Dr.
Behringstrasse 25
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

⑦③ Erfinder: Rupp, Walter, Dr.
Am Eichkopf 6
D-6240 Königstein/Taunus(DE)

⑤④ 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure und ihre Salze, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Copolymeren.

⑤⑦ 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure. Diese Verbindung wird hergestellt durch Umsetzung von 2-Methylprop-1-en-1-phosphonsäure oder 2-Methylprop-2-en-1-phosphonsäure mit Acrylnitril in Gegenwart einer äquimolaren Menge einer starken Säure. Die Verbindung eignet sich als solche oder in Form ihrer Salze als Comonomer zur Herstellung von Copolymerisaten mit verbesserten Eigenschaften.



Eur päisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0089654

Nummer der Anmeldung

EP 83 10 2735

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Y	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 81, Nr. 24, 16. Dezember 1974, Seite 35, Nr. 153194p, Columbus Ohio (USA); N.N.KUZNETSOVA et al.: "Synthesis of ion exchangers containing phosphonic acid groups". & VYSOKOMOL. SOEDIN., SER. B 1974, 16(4), 312-14. *Zusammenfassung*	1-3	C 07 F 9/38 C 08 F 30/02
Y	DE-A-2 052 568 (FARBWERKE HOECHST AG) *Insgesamt*	1-3	
Y	DE-A-2 217 746 (BAYER AG) *Insgesamt*	1-3	
Y	US-A-3 763 108 (WEN-HSUAN CHANG) *Insgesamt*	1-3	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)
D, A	EP-A-0 010 335 (AGFA-GEVAERT) *Insgesamt*	1-3	C 07 F 9/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12-12-1983	Prüfer BESLIER L.M.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer and ren Veröffentlichung derselben Kategorie A : t chnol gischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentdokument, das jedoch rst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, über in- stimmendes Dokument</p>			

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Offic européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 089 654
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83102735.4

(51) Int. Cl.³: **C 07 F 9/38**
C 08 F 30/02

(22) Anmeldetag: 19.03.83

(30) Priorität: 24.03.82 DE 3210775

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.09.83 Patentblatt 83/39

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72) Erfinder: Finke, Manfred, Dr.
Behringstrasse 25
D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)

(72) Erfinder: Rupp, Walter, Dr.
Am Eichkopf 6
D-6240 Königstein/Taunus(DE)

(54) 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure und ihre Salze, Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung zur Herstellung von Copolymeren.

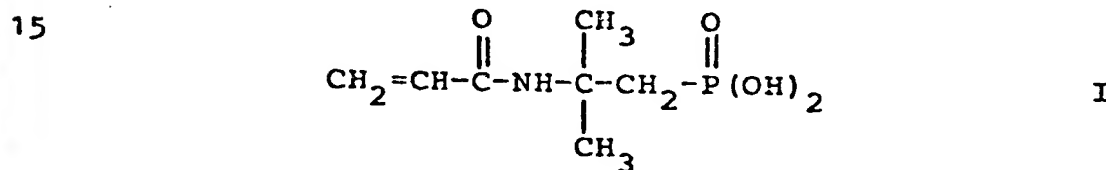
(57) 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure. Diese Verbindung wird hergestellt durch Umsetzung von 2-Methylprop-1-en-1-phosphonsäure oder 2-Methylprop-2-en-1-phosphonsäure mit Acrylnitril in Gegenwart einer äquimolaren Menge einer starken Säure. Die Verbindung eignet sich als solche oder in Form ihrer Salze als Comonomer zur Herstellung von Copolymerisaten mit verbesserten Eigenschaften.

EP 0 089 654 A2

2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure und ihre Salze,
Verfahren zu deren Herstellung und ihre Verwendung zur
Herstellung von Copolymeren

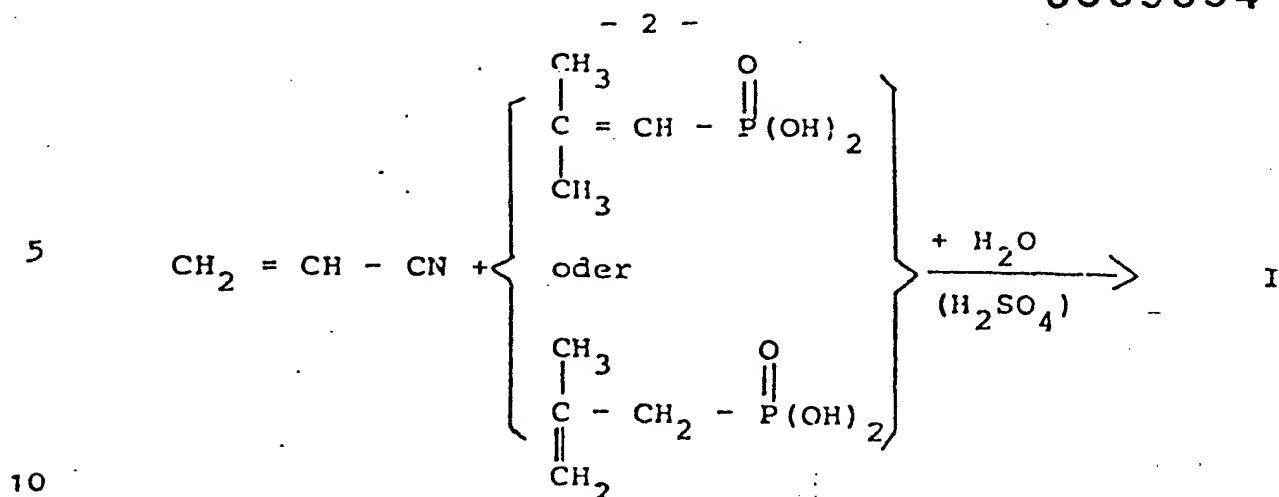
Acrylamidoalkan-Sulfonsäuren und -Phosphonsäuren sind bereits bekannt (EP-PS 10 335). Da Interesse an ähnlichen polymerisierbaren Phosphonsäuren mit entsprechenden bzw. erweiterten anwendungstechnischen Eigenschaften, ins-
5 besondere einer erhöhten Hydrolysestabilität der Amidbindung besteht, wurde die 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure hergestellt, die noch nicht bekannt war.

10 Gegenstand der Erfindung sind 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure der Formel



20 und deren Salze.

Die 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure läßt sich nach dem Prinzip der "Ritter-Reaktion" aus Acrylnitril und 2-Methylprop-1-en-1-phosphonsäure oder der isomeren
25 2-Methylprop-2-en-1-phosphonsäure wie auch aus Gemischen der beiden Phosphonsäuren in Gegenwart starker Säuren wie z.B. H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , HF nach folgendem Reaktionsschema herstellen:



Die dabei verwendeten 2-Methyl-prop-1-en bzw. 2-Methyl-prop-2-en-1-phosphonsäuren lassen sich durch Hydrolyse der entsprechenden Phosphonsäuredichloride bequem herstellen. Diese 2-Methyl-propen-1-phosphonsäuredichloride sind bereits ausführlich in der Literatur beschrieben

15 /Ü.S. Patent 2 471 472; L. Maier, Phosphorus 5, 223 (1975)7.

Die Umsetzung des Isomerengemisches der 2-Methyl-propen-1-phosphonsäuren mit Acrylnitril erfolgt etwa im Molverhältnis 1:1. Ein zusätzliches Lösungsmittel ist nicht notwendig, jedoch dient ein Überschuß an der für die Umsetzung erforderlichen starken Mineralsäure ggfs. gleichzeitig als Lösungsmittel.

20

Die Reaktionstemperaturen betragen +10° bis 90°C, bevorzugt werden die Temperaturen während der Reaktionszeit von etwa Raumtemperatur auf etwa 60 - 70°C gegen Ende zu erhöht. Die Reaktionszeit beträgt 1 h bis mehrere Tage, vorzugsweise 12 - 24 Stunden.

25

Als starke Mineralsäuren kommen die bereits genannten und sulfonsäuregruppenhaltige Ionenaustauscher in Frage, meist in wasserhaltiger Form; bevorzugt wird konz. Schwefelsäure verwendet, die das für die Reaktion nötige eine Äquivalent Wasser enthält. Die Mineralsäure selbst wird in mindestens äquimolarer Menge zu den Ausgangsverbindungen eingesetzt.

30

35

Die Salze der Phosphonsäure I werden nach üblichen Verfahren z.B. durch Umsetzung mit äquivalenten Mengen eines Metallhydroxids oder Carbonats aus wäßriger oder alkoholischer Lösung hergestellt.

5

Als Metallhydroxide kommen Alkali-, Erdalkali-, Zink-, Aluminium- oder Eisenhydroxide, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxid oder auch gegebenenfalls durch (C₁-C₄)-Alkyl substituierte Ammoniumhydroxide, insbesondere Ammoniumhydroxid in Frage.

0

Als erfindungsgemäße Salze der Verbindungen 1 sind beispielsweise folgende zu nennen:

5

Mononatriumsalz, Monokaliumsalz, Monolithiumsalz, Monoammoniumsalz, Magnesiumsalz, Calciumsalz, Bariumsalz, Aluminiumsalz, Zinksalz, Eisensalz, Dinatriumsalz, Dikaliumsalz.

10

Die Verbindung der Formel I und ihre Salze besitzen wertvolle Eigenschaften als Monomere zur Herstellung von Copolymeren. So weisen Copolymere aus 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure mit Acrylnitril eine verminderte Entflammbarkeit auf. Copolymere mit Acrylamid können als

15

Färbereihilfsmittel und Copolymere mit Acrylsäure als Scale-Inhibitoren verwendet werden.

Beispiel 1:

1041 g (5 mol) PCl_5 werden in 2,5 l wasserfreiem Toluol suspendiert und bei 10 - 15°C 281 g (5 mol) Isobuten
5 eingeleitet. Man rührt 30 min. bei 15°C nach und leitet anschließend bei 10 - 15°C so lange SO_2 ein, bis eine klare Lösung entstanden ist.

10 Toluol und SOCl_2 werden abdestilliert. Zur Abspaltung des Chlorwasserstoffs wird der Rückstand 8 h unter Zusatz von 3 g Triphenylphosphan bei 270 mbar auf 180°C erhitzt.

15 Die Destillation liefert 550 g eines Gemisches der isomeren 2-Methyl-propen-phosphonsäuredichloride.
 $K_{p,16\text{mbar}} = 90 - 93^\circ\text{C}$. Ausbeute: 64 %.

173 g (1 mol) 2-Methylpropen-phosphonsäuredichlorid werden bei 20°C in 200 ml Wasser getropft. Anschließend
20 wird im Vakuum eingedampft und mit Toluol im Vakuum azeotrop entwässert. Das Toluol wird unter vermindertem Druck abdestilliert und die verbleibende freie Phosphonsäure mit 53.5 g (1 mol) Acrylnitril vermischt. Zu dieser Mischung werden bei 25 - 30°C 104 g (1 mol) 96 %ige
25 Schwefelsäure zugetropft. Nach 24 h wird die Reaktionsmischung mit 100 g Eis versetzt und die Schwefelsäure mit 80 g NaOH in 200 ml Wasser neutralisiert. Man dampft im Vakuum bis zur Trockene ein, extrahiert den Salzzrückstand mit iso-Butanol, engt ein und fällt die
30 Phosphonsäure I mit Aceton aus.
Ausbeute: 87 g (42 % der Theorie)
Fp.: 148 - 150°C.

Beispiel 2:

In einem Reaktionsgefäß (Volumen: 2 Ltr.) mit Rührer, Rückfl. Kühler, Gaseinleitungsrohr und elektrisch

- 5 beheiztem Wasserbad werden 500 ml entionisiertes Wasser vorgelegt und unter Rühren ein Einleiten von Stickstoff 70 g Acrylamid und 10 g 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure aufgelöst.
- 10 Es werden noch 5 ml Isopropanol zugegeben und dann die Temperatur im Kolben auf 70°C gebracht. Nun wird eine Lösung von 0.25 g Ammoniumperoxodisulfat in 10 ml Wasser im Verlauf von 10 min. zugetropft, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches auf 78°C ansteigt.
- 15 Nach Absinken der Temperatur wird noch 2 Stunden bei 80°C Badtemperatur nachgerührt. Man erhält eine klare viskose Lösung mit pH 2.1 und einer Brookfield-Viskosität von 14 383 cp.
- Ein Gewebe bestehend aus 50 % Polyester und 50 % Baumwolle wird auf einem Foulard mit einer Flottenaufnahme von 60 % mit einer Flotte bestehend aus
- 20

- 15 g Farbstoff C.I. Disperse Red 90
15 g Farbstoff C.I. Vat Red 51
25 10 g der gemäß obiger Vorschrift hergestellten Polymerlösung
460 g Wasser

- imprägniert und auf einem Spannrahmen getrocknet. Man erhält eine Imprägnierung von höchster Übereinstimmung der Farbtiefe auf der Ober- und Unterseite des Gewebes.
- 30

Beispiel 3:

- 35 Ein Copolymerisat aus 50 Gew.-Teilen 2-Acrylamido-2-methylpropanphosphonsäure und 50 Gew.-Teilen Acrylsäure

wurde durch radikalisch initiierte Lösungspolymerisation in einem Wasser/Isopropanol-Gemisch bei 85°C hergestellt.

Das resultierende Copolymerisat mit einem k-Wert von 23 (nach Fikentscher) wurde gemäß NACE-Standard TM-03-74 (NACE = National Association of Corrosion Engineers 1440 South Creek, Houston, TX) als Scale Inhibitor zur Verhinderung von Calciumsulfat- und Calciumcarbonat-Ausfällungen in wäßrigen Lösungen geprüft.

Bei Zusatz von 10 ppm Polymer gemäß Testanordnung wurde ein handelsübliches Produkt der Bezeichnung [®]ACRYLRON A 002 der Firma PROTEX gegen ein erfindungsgemäßes Copolymerisat oben genannter Zusammensetzung geprüft.

	Copolymer aus I + Acrylsäure	[®] Acrylon A 002
Ca-sulfat Retentionswert	5120 mg/l	3833 mg/l
Ca-Carbonat Retentionswert	3819 mg/l	2965 mg/l

Beispiel 4

500 g (2,89 mol) 2-Methyl-propen-phosphonsäuredichlorid
(Isomerengemisch: hergestellt wie in Beispiel 1) werden
5 bei 20°C mit 231 g (5,78 mol) Natriumhydroxid in 600 ml
Wasser hydrolysiert und die Mischung im Vakuum vollständig
eingedampft. Man gibt 1000 ml Aceton zu, filtriert Natrium-
chlorid ab und wäscht 2 x mit 500 ml Aceton nach. Das Löse-
mittel wird abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum
10 bei 50°C*getrocknet. Man erhält 388 g (93,5 % d. Th.) 2-
Methyl-propen-phosphonsäure (Isomerengemisch).

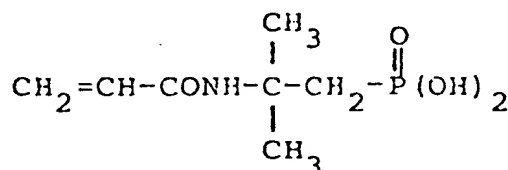
388 g (2,85 mol) 2-Methyl-propen-phosphonsäure (Isomerenge-
misch) werden in 166 g (3,13 mol) Acrylnitril (10 % Über-
15 schuß) suspendiert, 3 g Phenothiazin zugegeben und unter
Eiskühlung eine Mischung aus 288 g (2,85 mol) Schwefelsäure
(97 %ig) und 51 g (2,85 mol) Wasser zugetropft. Man hält
die Mischung zunächst 16 h bei 25° - 30°C, heizt im Ver-
lauf von 4 h auf 60°C und behält diese Temperatur weitere
20 16 h bei.

Überschüssiges Acrylnitril wird im Vakuum abdestilliert,
die sehr zähe Reaktionsmasse in 2000 ml Wasser aufgelöst
und 285 g (2,85 mol) Calciumcarbonat zugegeben.
25 Man filtriert, wäscht mit 2 x 500 ml Wasser nach und dampft
das Filtrat vollständig ein.
Der Rückstand wird mit Aceton nachgewaschen.
Man erhält 486 g (79 % d. Th.) 2-(N-Acrylamido)-2-methyl-
propan-phosphonsäure als weißes Pulver.
30 Fp.: 148 - 150°C.

*) vollständig

PATENTANSPRÜCHE:

1. 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure der Formel



und ihre Salze.

- 10 2. Verfahren zur Herstellung der 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man 2-Methylprop-1-en-1-phosphonsäure oder 2-Methylprop-2-en-1-phosphonsäure oder Gemische dieser Säuren mit
- 15 Acrylnitril in Gegenwart einer mindestens äquimolaren Menge einer starken Säure umsetzt.
3. Verwendung von 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphonsäure und deren Salze als Comonomere in Copolymerisaten.

PATENTANSPRÜCHE für Österreich:

1. Verfahren zur Herstellung der 2-Acrylamido-2-methyl-
propanphosphonsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man
2-Methylprop-1-en-1-phosphonsäure oder 2-Methylprop-
2-en-1-phosphonsäure oder Gemische dieser Säuren mit
5 Acrylnitril in Gegenwart einer mindestens äquimolaren
Menge einer starken Säure umsetzt.
2. Verwendung von 2-Acrylamido-2-methyl-propanphosphon-
säure und deren Salze als Comonomere in Copolymeri-
10 saten.

4/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004119039

WPI Acc No: 1984-264580/198443

**New methacrylamido -2-methyl-propane-phosphonic acid (salts) - prepd. by
Ritter reaction as comonomers**

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH)

Inventor: RUPP W; WEISS E

Number of Countries: 013 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 3313819	A	19841018	DE 3313819	A	19830416	198443 B
EP 123199	A	19841031	EP 84103978	A	19840410	198444
JP 59199698	A	19841112	JP 8473105	A	19840413	198451
US 4526728	A	19850702	US 84596895	A	19840405	198529
CA 1224802	A	19870728				198734
EP 123199	B	19870916				198737
DE 3466222	G	19871022				198743

Priority Applications (No Type Date): DE 3313819 A 19830416; DE 3210775 A 19820324

Cited Patents: 2.Jnl.Ref; EP 89654

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

DE 3313819	A		9		
------------	---	--	---	--	--

EP 123199	A	G			
-----------	---	---	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

EP 123199	B	G			
-----------	---	---	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

Abstract (Basic): EP 123199 A

Methacrylamido-2-methyl- propanephosphonic acid of formula (I) and the salts thereof.

(4pp)

DE 3313819 A

 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CONHC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{P}(\text{:O})(\text{OH})_2$ (I) and its salts are new.

Prepn. of (I) is effected by reaction of
2-methylprop-1-ene-1-phosphonic acid (IIA) and/or
2-methylprop-2-ene-1-phosphonic acid (IIB) with methacrylonitrile (III)
in presence of at least equimolar amt. of strong acid. Pref. equimolar
amts. of (IIA) or (IIB) and (III) are used, at temp. rising from room
temp. to 60-70 deg.C for 12-24 hours. Acid is H_2SO_4 .

USE/ADVANTAGE - (I) and salts can be used as comonomers, e.g., with
acrylamide as dyeing assistants with acrylic acid as scale inhibitors.
(I) and salts are resistant to hydrolysis, copolymers with
acrylonitrile have reduced inflammability.

0/0

Abstract (Equivalent): EP 123199 B

Methacrylamido-2-methyl- propanephosphonic acid of formula (I) and the salts thereof.

Abstract (Equivalent): US 4526728 A

Acrylamido- and meth-acrylamido-2-methylpropanephosphonic acids of formula

 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{P}(\text{=O})(\text{OH})_2$ where R is H or CH_3 , and their salts are claimed.

Cpds. are prepd. by reacting acrylonitrile or methacrylonitrile
with 2-methyl-prop-1-ene -1-phosphonic acid or 2-methyl-prop-2-ene
1-phosphonic acid or a mixt. of the 2 isomers, in the presence of a

strong acid such as H₂SO₄, at 10-90 (pref. room temp. up to 70) deg.C for 1 hour to several days, pref. 12-24 hours. Molar ratio of reactants is 1:1 but excess nitrile may be used to act as a solvent.

USE - Cpds.(I) are extremely stable to hydrolysis and are used as monomers.

Copolymers of 2-(meth)acrylamido-2-methyl propanephosphonic acid and acrylonitrile have reduced flammability; copolymers with acrylamide are dyeing auxiliaries and copolymers with acrylic acid are scale inhibitors.

(3pp)

Derwent Class: A41; E11; F06

International Patent Class (Additional): C07F-009/38; C08F-030/02;

C08F-220/58; C08F-230/02; C08G-063/00

?

6/7/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003782144

WPI Acc No: 1983-778371/198340

2-Acrylamido-2-methyl-propane-phosphonic acid - copolymers are dyeing assistants and scale inhibitors or impart flame-resistance

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH)

Inventor: FINKE M; RUPP W

Number of Countries: 013 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 89654	A	19830928	EP 83102735	A	19830319	198340 B
DE 3210775	A	19830929				198340
JP 58172396	A	19831011				198346
NO 8301043	A	19831017				198348
EP 89654	B	19851121				198547
DE 3361263	G	19860102				198602
CA 1214183	A	19861118				198651

Priority Applications (No Type Date): DE 3210775 A 19820324

Cited Patents: 2.Jnl.Ref; DE 2052568; DE 2217746; EP 10335; No-SR.Pub; US 3763108

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 89654 A E 10

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

EP 89654 B G

Designated States (Regional): AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

Abstract (Basic): EP 89654 A

2-Acrylamido-2-methyl propanephosphonic acid

CH₂=CHCONHC(Me)2CH₂P(=O)(OH)₂ (I), its salts, its prepn. by a Ritter reaction between 2-methylprop-1-en -1-phosphonic acid(Me)2C=CHP(=O)(OH)₂ and/or 2-methylpropen-2-en -1-phosphonic acidMeC(=CH₂)CH₂P(=O)(OH)₂ and acrylonitrile CH₂=CHCN in presence of an at least equimolar amount of a strong acid, and its use, or of its salts, as comonomers, are claimed.

Intermediate is prepd. by hydrolysis of corresp.phosphonic acid dichloride. Ritter reaction is pref. carried out initially at room temp., then rising to 60-70 deg.C. towards end of reaction; reaction time is pref. 12-24 hours. Strong acid is pref. H₂SO₄, contg. necessary equiv. of H₂O.

Acrylonitrile copolymers with (I) have reduced inflammability.

Copolymers of (I) with acrylamide can be used as dyeing assistants, and copolymers with acrylic acid can be used as scale inhibitors.

0/0

Derwent Class: A14; A60; E11; F06

International Patent Class (Additional): C07F-009/38; C08F-030/02;

C08F-220/54; C08F-230/02

?